



JP8194338

Biblio



## CARRIER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE, PRODUCTION THEREOF AND IMAGE FORMING METHOD

Patent Number: JP8194338  
Publication date: 1996-07-30  
Inventor(s): TAKAGI MASAHIRO; HASHIMOTO MASAKI; ICHIMURA MASANORI  
Applicant(s): FUJI XEROX CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP8194338  
Application Number: JP19950006886 19950120  
Priority Number(s):  
IPC Classification: G03G9/107; G03G9/09; G03G9/113; G03G15/01; G03G15/01; G03G15/01  
EC Classification:  
Equivalents:

### Abstract

**PURPOSE:** To produce a carrier capable of stably maintaining a negative charge type toner in a highly charged state and capable of forming an image having superior image quality and to provide a continuous multicolor image forming method.

**CONSTITUTION:** A compsn. prep'd. by adding 0.01-10 pts.wt., in total, of oxides of one or more kinds of elements belonging to the groups Ia, IIa, IIIa, IVa, Va, IIIb and Vb of the Periodic Table to 100 pts.wt. ferrite represented by the formula  $(MO)_{100-x}(Fe_2O_3)_x$  is granulated and sintered and the resultant magnetic particles are used as a core material and coated with a resin to produce the objective carrier. A multicolored superposed image is formed using this carrier. (In the formula, M is one or more kinds of metals selected from among Li, Mg, Ca and Mn and contains 1.0-2,000ppm Cu and Zn basing on the amt. of the magnetic particles and (x) is 45-95mol%).

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-194338

(43) 公開日 平成8年(1996)7月30日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G	9/107			
	9/09			
	9/113			
		G 0 3 G	9/ 10	3 2 1
			9/ 08	3 6 1
		審査請求	未請求	請求項の数 3 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-6886

(22) 出願日 平成7年(1995)1月20日

(71) 出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂三丁目3番5号

(72) 発明者 高木 正博

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 橋本 雅樹

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 市村 正則

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(74) 代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用キャリア及びその製造方法、並びに画像形成方法

(57) 【要約】

【目的】 負帯電トナーを高帯電に安定して維持することができ、優れた画質の形成を可能にする静電荷像現像用キャリア及びその製造方法、並びに多色画像の連続形成方法を提供しようとするものである。

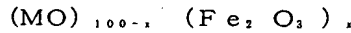
【構成】 下式で表されるフェライト成分100重量部に対し、周期律表のⅠA、ⅡA、ⅢA、ⅣA、ⅤA、ⅢB及びⅤB族に属する元素1種以上の酸化物を総量で0.01~10重量部添加した組成物を造粒焼結してなる磁性粒子を芯材とし、樹脂を被覆してなる静電荷像現像用キャリア及びその製造方法、並びに該キャリアを用いた多色重ね合わせ画像の形成方法である。

(MO)<sub>100-x</sub>・(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub>

(式中、MはLi、Mg、Ca及びMnからなる群から選ばれる1種以上の金属で、かつ、Cu及びZnを磁性粒子に対して1.0~2000ppmの範囲で含有するものである。xは45~95モル%を表す。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 芯材粒子を樹脂で被覆してなる樹脂被覆型キャリアにおいて、前記芯材粒子が、下記式(1)で表されるフェライト成分100重量部に対し、周期律表



(式中、MはLi, Mg, Ca及びMnからなる群から選ばれる1種以上の金属で、かつ、Cu及びZnを磁性粒子に対して1.0~2000ppmの範囲で含有するものである。xは45~95モル%を表す。)

【請求項2】 芯材粒子を樹脂で被覆する樹脂被覆型キャリアの製造方法において、請求項1記載の式(1)で表されるフェライト成分100重量部に対し、周期律表のIA, IIA, IIIA, IVA, VA, IIIB及びVB族に属する元素1種以上の酸化物を総量で0.01~10重量部添加し、造粒した後、1100~1500℃で焼結して磁性芯材粒子を形成することを特徴とする静電荷像現像用キャリアの製造方法。

【請求項3】 負帯電性カラートナーと請求項1記載の静電荷像現像用キャリアとを混合してなる二成分現像剤を静電潜像担持体に接触して現像し、トナー像を形成し、次いで、該トナー像を中間転写体に転写し、前記現像及び転写操作をそれぞれの色トナー毎に繰り返して多色重ね合わせ画像を形成した後、出力媒体に転写定着することを特徴とする画像形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子写真法、静電記録法等により形成される静電荷像を二成分現像剤で現像するとき用いる静電荷像現像用キャリア及びその製造方法、並びに、前記静電荷像現像用キャリアを用いた画像形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】電子写真法など静電荷像を経て画像情報を可視化する方法は、現在様々な分野で利用されている。電子写真法では、帯電、露光工程で感光体上に静電潜像を形成し、トナーを含む現像剤で静電潜像を現像し、転写、定着工程を経て可視化される。ここで用いる現像剤は、トナーとキャリアからなる二成分現像剤と、磁性トナーなどのように単独で用いる一成分現像剤があるが、二成分現像剤は、キャリアが現像剤の攪拌、搬送、帯電などの機能を分担し、現像剤として機能分離がなされているため、制御性がよいなどの理由で現在広く用いられている。

【0003】特に、樹脂被覆キャリアを用いる現像剤は、帯電制御性が優れ、環境依存性並びに経時安定性の改善が比較的容易である。芯材粒子としては、軽量でかつ流動性が良く、磁気特性の制御性に優れたフェライト粒子が多く用いられている。また、現像方法としては、古くはカスケード法などが用いられてきたが、現在は現像剤搬送担体として磁気ロールを用いる磁気ブラシ法が

のIA, IIA, IIIA, IVA, VA, IIIB及びVB族に属する元素1種以上の酸化物を総量で0.01~10重量部添加した組成物を造粒焼結してなる磁性粒子であることを特徴とする静電荷像現像用キャリア。

## (1)

主流である。

【0004】また、近年は感光体上に静電潜像を形成する過程において、小径レーザービーム等を用いて感光体に露光する技術が発達し、静電潜像が細密化してきている。これに伴い、静電潜像に対して忠実に現像を行い、より高画質出力を得るために、トナー粒子及びキャリア粒子とともに小径化する傾向がある。なお、有機感光体にレーザーで潜像を書き込み、反転現像を行う場合は、キャリア粒子の極性を正極性とし、トナー粒子の極性を負極性とすることが一般的である。

【0005】一方、二成分現像剤を用いる磁気ブラシ法には、現像剤の帯電劣化による画像濃度の低下、著しい背景部汚れの発生、及び、画像濃度ムラの発生などの問題がある。現像剤の帯電劣化は、キャリアコート層へのトナー成分の固着又はコートの剥がれなどにより発生し易い。また、二成分現像剤には、現像剤使用初期段階において、現像機内での混合に伴い、帯電量が上昇するいわゆるチャージアップという現象が発生することがある。チャージアップが発生すると、キャリアが背景部に付着して画像荒れを生じやすい。

【0006】さらに、二成分現像剤を用いる多色重ね合わせ像を形成する方法においては、各色現像剤の帯電量の変動が各色トナーの現像量の変動を生じさせるため、帯電量の変動が多色重ね合わせ像の発色を出力毎に変化させ不安定なものにするという問題がある。

【0007】このような二成分現像剤の摩擦帯電特性に係わる諸問題の改善は、従来、被覆用樹脂を中心になされてきた。一方、前記摩擦帯電特性は、キャリアの帯電進入深さの存在に起因すると思われ、芯材自体の摩擦帯電特性の寄与が時間の経過に伴って増大する現象は、キャリアの帯電性を不安定にする重要な因子と考えられるが、これに対する具体的な提案は乏しく、芯材の摩擦帯電特性についての改善の余地は大きい。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、上記の問題点を解消し、以下の特徴を備えた静電荷像現像用キャリア及びその製造方法、並びに、多色重ね合わせ画像の形成方法を提供しようとするものである。

①負帯電トナーの高帯電維持性を示し、現像特性を安定させること。

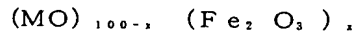
②キャリア付着や濃度ムラを防止し、優れた画質を提供できること。

③多色像について、出力毎の発色安定性に優れていること。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記の構成を採用することにより、上記の課題を解決することに成功した。

(1) 芯材粒子を樹脂で被覆してなる樹脂被覆型キャリアにおいて、前記芯材粒子が、下記式(1)で表されるフ



(式中、MはLi, Mg, Ca及びMnからなる群から選ばれる1種以上の金属で、かつ、Cu及びZnを磁性粒子に対して1.0~2000ppmの範囲で含有するものである。xは45~95モル%を表す。)

【0010】(2) 芯材粒子を樹脂で被覆する樹脂被覆型キャリアの製造方法において、上記式(1)で表されるフェライト成分100重量部に対し、周期律表のIA, IIA, IIIA, IVA, VA, IIIB及びVB族に属する元素1種以上の酸化物を総量で0.01~10重量部添加し、造粒した後、1100~1500℃で焼結して磁性芯材粒子を形成することを特徴とする静電荷像現像用キャリアの製造方法。

【0011】(3) 負帯電性カラートナーと上記(1)記載の静電荷像現像用キャリアとを混合してなる二成分現像剤を静電潜像担持体に接触して現像し、トナー像を形成し、次いで、該トナー像を中間転写体に転写し、前記現像及び転写操作をそれぞれの色トナー毎に繰り返して多色重ね合わせ画像を形成した後、出力媒体に転写定着することを特徴とする画像形成方法。

【0012】

【作用】従来、式(MO)<sub>100-x</sub>, (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub>の一般式で表されるソフトフェライトは、MO酸化物がCu, Zn等の遷移金属の酸化物を主たる成分としており、電子供与性の物質を含むn型半導体とみなすことができる。したがって、ソフトフェライトは、摩擦帯電しても正帯電しやすいと考えられるが、樹脂を施さずにこれらをキャリアとして使用すると、実際は、トナーと混合する初期に正方向に帯電量が上昇するが、時間の経過とともに帯電量が大きく減衰するものが大半である。

【0013】樹脂被覆を施しても、キャリアの上記帯電量の上昇減衰の傾向は変わらず、キャリアの帯電性を不安定にする大きな要因となっている。このような芯材のキャリア帯電性に及ぼす悪影響は、樹脂膜厚が薄い場合やキャリア表面に部分的に芯材が露出している場合に限らず、樹脂膜厚が1ミクロン以上あり、均一に完全被覆された場合においても発現する。

【0014】上記の欠点を克服するために、本発明者等は鋭意検討した結果、芯材粒子中にフェライト成分として含有される金属元素の種類及びその量の制御が重要であることが判明した。即ち、フェライト成分として含有される金属元素としては、一定値以下の電気陰性度を有する金属を主成分として用い、かつ、一定値以上の電気陰性度を有する金属を微量含有させることにより、電子供与性に優れ、良好な正帯電性を得ることができた。

フェライト成分100重量部に対し、周期律表のIA, IIA, IIIA, IVA, VA, IIIB及びVB族に属する元素1種以上の酸化物を総量で0.01~10重量部添加した組成物を造粒焼結してなる磁性粒子であることを特徴とする静電荷像現像用キャリア。

(1)

【0015】ここで、一定値以下の電気陰性度とは、Paulingの電気陰性度で1.5以下のものを言う。該当するフェライト化可能な金属は、Li, Mg, Ca, Mnである。また、一定値以上の電気陰性度とは、Paulingの電気陰性度で1.5を越えるものを言う。該当するフェライト化可能な金属は、Cu及びZnである。

【0016】従来のフェライト成分として用いられてきたCuやZn(特開平1-163758号公報及び特開平6-110253号公報参照)は、主成分として用いると、キャリアの正帯電維持性が特に阻害される。この理由は必ずしも明らかでないが、CuやZnは電気陰性度が比較的高く(Paulingの電気陰性度でCu=1.9、Zn=1.6)、原子容(アボガドロ数個の原子からなる単体の容積)が比較的低い、即ち原子密度が高いことがなどが重なり、電子を受容し易くなっているものと考えられる。

【0017】一方、CuやZnを全く含有しない場合は、帯電量の立ち上がりが遅いことが判明した。本発明者等が検討した結果、Cu及びZnはそれぞれ磁性粒子に対して1.0~2000ppm、好ましくは10~1500ppmの範囲で配合することが適していることを見いだした。2000ppmを越えると帯電量の減衰が大きくなり、1.0ppmを下回ると、帯電立ち上がり速度が遅くなるので好ましくない。

【0018】Cu及びZnの含有量は以下の方法により測定される。サンプルを熱濃硝酸(16N)に加え、1時間程度放置した後冷却し、過酸化水素水を加えた後加熱冷却する。さらに、これに濃塩酸を加え、再び加熱冷却する。これをろ過した後、原子吸光光度法でCu及びZn量を測定する。

【0019】フェライト成分のうち、Li, Mg, Ca及びMnの群から選ばれる1種以上の酸化物と、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との比率はモル%で5:95~55:45、好ましくは35:65~55:45の範囲にあるのが適している。上記比率が範囲を外れると、フェライト未反応物質が析出して磁化率を不足させるおそれがある。

【0020】芯材用のフェライト粒子は、フェライト成分として上記条件を満たすとともに、粒子表面の結晶成長度や凹凸の制御又は粒子密度の制御のために他の金属酸化物を少量添加することが望ましい。他の金属酸化物とは、周期律表のIA, IIA, IIIA, IVA, VA, IIIB及びVB族に属する元素1種以上の酸化物、例えば、Li<sub>2</sub>O, BaO, SrO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ti

$O_2$ 、 $SiO_2$ 、 $SnO_2$  及び  $Bi_2O_3$  などを挙げることができる。フェライト組成物以外の金属酸化物添加量は、フェライト成分100重量部に対し、総量で0.01~10重量部、好ましくは0.05~5部の範囲にあることが好ましい。上記添加量が0.01重量部を下回ると、結晶成長が低くなり易く、芯材内部の空隙率が高くなり、被覆樹脂がしみ込み易く、被覆し難くなり、かつ高温焼成が必要になる。他方、10重量部を越えると、組成の均一性が失われ、フェライト組成物以外の酸化物の生成や、酸化物とヘマタイトとの反応による非磁性体又は弱磁性体の生成物が生じ易くなり、結果として、感光体へのキャリア付着が発生するといった欠点を生ずる。

【0021】フェライト粒子の製造方法は、公知の方法を採用することができる。例えば、粉碎されたフェライト組成物をバインダー、水、分散剤、有機溶剤等を混合し、スプレードライヤー法や流動造粒法を用いて粒子を形成した後、ロータリーキルンや回分式焼成炉で1100~1500℃、好ましくは1200~1400℃の範囲の温度で焼成し、次いで、篩分分級して粒度分布を制御してキャリア用の芯材粒子とする方法を挙げることができる。また、焼成段階における酸素分圧を制御したり、焼成後の粒子表面に酸化・還元処理を追加するなどして、芯材粒子の体積固有抵抗を $10^5 \sim 10^{11} \Omega$ の範囲に制御することが好ましい。

【0022】上記の芯材粒子は樹脂が被覆され、キャリアとして使用される。使用する被覆樹脂としては、フッ化ビニリデン、テトラフロロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、モノクロロトリフロロエチレン、モノクロロエチレン、トリフロロエチレンなどのビニル系フッ素含有モノマーの共重合体；スチレン、クロルスチレン、メチルスチレン等のスチレン類；メチルメタクリレート、メチルアクリレート、プロピルアクリレート、ラウリルアクリレート、メタクリル酸、アクリル酸、ブチルメタクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、エチルメタクリレート等の $\alpha$ -メチレン脂肪族モノカルボン酸類；ジメチルアミノエチルメタクリレートなどの含窒素アクリル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル類；2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン等のビニルピリジン類；ビニルエーテル類；ビニルケトン類；エチレン、プロピレン、ブタジエン等のオレフィン類；メチルシリコン、メチルフェニルシリコン等のシリコン類などの単独重合体、又は共重合体を使用することができる。また、ビスフェノール、グリコール等を含むポリエステル類も使用することができる。また、上記の樹脂類を2種以上混合して被覆樹脂とすることもできる。

【0023】上記の被覆樹脂のうち、被覆の容易さ、被膜の強さなどから、ビニル系フッ素含有モノマーの共重合体、スチレン類、 $\alpha$ -メチレン脂肪族モノカルボン酸

類、シリコン類などが好適であり、さらに、シリコン類を除いた上記の樹脂とスチレン類又は $\alpha$ -メチレン脂肪族モノカルボン酸類との共重合体がより好適である。

【0024】被覆樹脂の配合量は、キャリアに対して総量で0.1~5.0重量%、好ましくは0.3~3.0重量%の範囲が、画質維持性、2次障害の回避及び帯電性の確保を同時に満たすのに適当である。

【0025】本発明の芯材粒子への樹脂の被覆には、加熱型ニーダー、加熱型ヘンシェルミキサー、UMミキサー、プラネタリーミキサーなどを使用することができる。

【0026】本発明で使用するフェライト芯材粒子は、絶縁性磁気ブラシ現像法に用いるために、ほぼ球形の形状を有し、通常平均粒径が20~120 $\mu m$ の範囲のものを使用することが好ましい。導電性磁気ブラシ現像法に用いるときには、不定形の形状のものを使用してもよい。

【0027】本発明のキャリアは、トナーと混合して二成分現像剤として用いられる。トナーは結着樹脂中に着色剤等を分散させたものであり、トナーに使用する結着樹脂としては、スチレン、パラクロロスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のスチレン類；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル等の $\alpha$ -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；(メタ)アクリロニトリル等のビニルニトリル類；2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン等のビニルピリジン類；ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類；エチレン、プロピレン、イソブレン、ブタジエン等の不飽和炭化水素類及びそのハロゲン化物、クロロブレン等のハロゲン系不飽和炭化水素類などの単量体による重合体、又は、これらの単量体を2種以上組み合わせ得られる共重合体、さらには、これらの混合物、また、ロジン変性フェノールホルマリン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、ポリエーテル樹脂等の非ビニル縮合系樹脂、又は、これらと上記のビニル系樹脂との混合物を挙げることができる。

【0028】上記トナーに用いる着色剤としては、カーボンプラック、ニグロシン染料、アニリンブルー、カルコイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、メチレンブルー、ローズベンガル、フタロシアニンブルー又はそれらの混合物を挙げることができる。

【0029】着色剤以外のトナー成分としては、荷電制御剤、オフセット防止剤、流動性向上剤などがあり、必要に応じて磁性体微粉末を含有してもよい。トナーの粒径は、高画質化のために小径の方が好ましく、3~15ミクロン程度、好ましくは3~10ミクロンの平均粒径

7

を有するトナーが良好である。

# 【0030】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが、こ

## (芯材粒子Aの製造)

フェライト成分 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  : 54.8モル%、 $\text{MgO}$  : 24.5モル%、  
 $\text{CaO}$  : 20.6モル%、 $\text{CuO}$  : 0.04モル%、 $\text{ZnO}$  : 0.06モル%)  
 $\text{SiO}_2$  100部  
 1.2部

上記組成に配合したフェライト原材料の酸化物をボールミルで湿式混合し、乾燥・粉碎した後、850℃で1時間仮焼し、クラッシャー0.1~1.5mm程度に粉碎した。さらに、ボールミルで湿式粉碎してスラリー化し、バインダーとしてポリビニルアルコールを0.8%加え、スプレードライヤー法で球状粒子に造粒し、12

れにより本発明が限定されるものではない。なお、実施例において「部」は重量部を意味する。

80℃で焼成し、分級して平均粒径48ミクロンの芯材粒子を得た。芯材粒子中のCu及びZnを定量したところ、それぞれ320ppmと550ppmであった。なお、焼成工程後に前記組成となる塩をフェライト原材料として用いても同じ結果が得られた。

# 【0031】

## (芯材粒子Bの製造)

フェライト成分 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  : 53.2モル%、 $\text{MgO}$  : 17.5モル%、  
 $\text{CaO}$  : 14.2モル%、 $\text{MnO}$  : 14.8モル%、 $\text{CuO}$  : 0.01モル%、 $\text{ZnO}$  : 0.29モル%)  
 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  100部  
 2.8部

上記組成に配合したフェライト原材料を用い、芯材粒子Aの製造における焼成温度を1320℃に変更し、かつ、篩を変えて平均粒径60ミクロンの芯材粒子を得た。芯材粒子中のCu及びZnを定量したところ、それ

ぞれ60ppmと1480ppmであった。なお、焼成工程後に前記組成となる塩をフェライト原材料として用いても同じ結果が得られた。

# 【0032】

## (芯材粒子Cの製造)

フェライト成分 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  : 48.2モル%、 $\text{MgO}$  : 23.7モル%、  
 $\text{MnO}$  : 28.1モル%) 100部

(他の金属酸化物の添加なし) 上記組成に配合したフェライト原材料を用い、芯材粒子Aの製造における仮焼温度を800℃に、焼成温度を1290℃に変更し、かつ、篩を変えて平均粒径85ミクロンの芯材粒子を得た。芯材粒子中のCu及びZnを定量したところ、それ

ぞれ0.15ppmと0.38ppmであった。なお、焼成工程後に前記組成となる塩をフェライト原材料として用いても同じ結果が得られた。

# 【0033】

## (芯材粒子Dの製造)

フェライト成分 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  : 56.4モル%、 $\text{CuO}$  : 5.0モル%、  
 $\text{ZnO}$  : 38.6モル%) 100部  
 $\text{SiO}_2$  2.2部

上記組成に配合したフェライト原材料を用い、芯材粒子Aの製造における仮焼温度を860℃に、焼成温度を1280℃に変更し、かつ、篩を変えて平均粒径52ミクロンの芯材粒子を得た。芯材粒子中のCu及びZnを定量したところ、それぞれ53300ppmと26900

0ppmであった。なお、焼成工程後に前記組成となる塩をフェライト原材料として用いても同じ結果が得られた。

# 【0034】

## (芯材粒子Eの製造)

フェライト成分 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  : 54.80モル%、 $\text{MgO}$  : 24.49モル%、  
 $\text{CaO}$  : 20.70モル%、 $\text{ZnO}$  : 0.01モル%) 100部  
 $\text{CuO}$  0.8部

上記組成に配合したフェライト原材料を用い、芯材粒子Aの製造における仮焼温度を850℃に、焼成温度を1280℃に変更し、かつ、篩を変えて平均粒径50ミクロンの芯材粒子を得た。芯材粒子中のCu及びZnを定

量したところ、それぞれ2310ppmと46ppmであった。なお、焼成工程後に前記組成となる塩をフェライト原材料として用いても同じ結果が得られた。

# 【0035】

## (キャリア1の製造)

トルエンとメチルエチルケトン (4:1) 混合溶剤 1000部

9

10

スチレン・メチルメタクリレート共重合体 (2:8, Mw=8万) 50部

メチルメタクリレート・パーフルオロオクチルエチルメタクリレート  
共重合体 (75:25, Mw=2万) 50部

上記成分を混合して被覆用液体を調製した。次いで、芯材粒子Aに対し、被覆樹脂固形分が0.4wt%となるように溶液の配合を調整し、減圧ニーダーで攪拌混合し  
(キャリア2の製造)

ながら減圧乾燥して溶剤を除去し、目開き105 $\mu$ mの篩で篩分して樹脂被覆型キャリア1を得た。  
【0036】

トルエン

1000部

スチレン・メチルメタクリレート・ジメチルアミノエチルメタクリレート

共重合体 (25:70:5, Mw=12万) 100部

上記成分を混合して被覆用液体を調製した。次いで、芯材粒子Bに対し、被覆樹脂固形分が1.8wt%となるように溶液の配合を調整し、減圧ニーダーで攪拌混合し  
(キャリア3の製造)

ながら減圧乾燥して溶剤を除去し、目開き105 $\mu$ mの篩で篩分して樹脂被覆型キャリア2を得た。  
【0037】

トルエン

1000部

メチルシリコーン

100部

上記成分を混合して被覆用液体を調製した。次いで、芯材粒子Aに対し、被覆樹脂固形分が1.0wt%となるように溶液の配合を調整し、減圧ニーダーで攪拌混合し  
(キャリア4の製造)

ながら減圧乾燥して溶剤を除去し、目開き105 $\mu$ mの篩で篩分して樹脂被覆型キャリア3を得た。  
【0038】

トルエン

1000部

メチルシリコーン

100部

上記成分を混合して被覆用液体を調製した。次いで、芯材粒子Cに対し、被覆樹脂固形分が1.0wt%となるように溶液の配合を調整し、減圧ニーダーで攪拌混合し  
(キャリア5の製造)

ながら減圧乾燥して溶剤を除去し、目開き105 $\mu$ mの篩で篩分して樹脂被覆型キャリア4を得た。  
【0039】

トルエンとメチルエチルケトン (4:1) 混合溶剤

1000部

スチレン・メチルメタクリレート共重合体 (2:8, Mw=8万) 50部

メチルメタクリレート・パーフルオロオクチルエチルメタクリレート

共重合体 (75:25, Mw=2万) 50部

上記成分を混合して被覆用液体を調製した。次いで、芯材粒子Dに対し、被覆樹脂固形分が0.5wt%となるように溶液の配合を調整し、減圧ニーダーで攪拌混合し  
(キャリア6の製造)

ながら減圧乾燥して溶剤を除去し、目開き105 $\mu$ mの篩で篩分して樹脂被覆型キャリア5を得た。  
【0040】

トルエンとメチルエチルケトン (4:1) 混合溶剤

1000部

スチレン・メチルメタクリレート共重合体 (2:8, Mw=8万) 50部

メチルメタクリレート・パーフルオロオクチルエチルメタクリレート

共重合体 (80:20, Mw=1万5千) 50部

上記成分を混合して被覆用液体を調製した。次いで、芯材粒子Eに対し、被覆樹脂固形分が0.4wt%となるように溶液の配合を調整し、減圧ニーダーで攪拌混合し  
(トナーaの製造)

ながら減圧乾燥して溶剤を除去し、目開き105 $\mu$ mの篩で篩分して樹脂被覆型キャリア6を得た。  
【0041】

線状ポリエステル樹脂

100部

(テレフタル酸・ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物・シクロヘキサジメタノールから得られた線状ポリエステル樹脂: ガラス転移点65℃、数平均分子量4100、重量平均分子量6000、酸価13)

カーボンブラック

8部

上記混合物を二軸押出機で熔融混練し、ジェットミルで粉砕した後、風力分級機で分級して平均粒径9.5 $\mu$ mの負帯電性黒色粒子を得た。この黒色粒子に20nm疎

水化处理SiO<sub>2</sub> 0.9wt%をヘンシェルミキサーで外部添加してトナーaを得た。

【0042】

## (トナーbの製造)

スチレン・ブチルアクリレート樹脂  
カーボンブラック

100部  
8部

上記混合物を二軸押出機で熔融混練し、ジェットミルで粉砕した後、風力分級機で分級して平均粒径8.2 $\mu$ mの負帯電性黒色粒子を得た。この黒色粒子に20nm疎

水化处理SiO<sub>2</sub> 1.3wt%をヘンシェルミキサーで外部添加してトナーbを得た。

【0043】

## (トナーcの製造)

線状ポリエステル樹脂

100部

(テレフタル酸・ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物・シクロヘキサンジメタノールから得られた線状ポリエステル樹脂：ガラス転移点65℃、数平均分子量4100、重量平均分子量6000、酸価13)

サイアン顔料(C. I. ピグメントブルー15:1)

4部

上記混合物を二軸押出機で熔融混練し、ジェットミルで粉砕した後、風力分級機で分級して平均粒径9.2 $\mu$ mの負帯電性サイアン粒子を得た。このサイアン粒子に2

0nm疎水化处理SiO<sub>2</sub> 0.8wt%をヘンシェルミキサーで外部添加してトナーcを得た。

【0044】

## (トナーdの製造)

線状ポリエステル樹脂

100部

(テレフタル酸・ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物・シクロヘキサンジメタノールから得られた線状ポリエステル樹脂：ガラス転移点65℃、数平均分子量4100、重量平均分子量6000、酸価13)

マゼンタ顔料(C. I. ピグメントレッド122)

4部

上記混合物を二軸押出機で熔融混練し、ジェットミルで粉砕した後、風力分級機で分級して平均粒径9.1 $\mu$ mの負帯電性サイアン粒子を得た。このサイアン粒子に2

0nm疎水化处理SiO<sub>2</sub> 0.8wt%をヘンシェルミキサーで外部添加してトナーdを得た。

【0045】

## (トナーeの製造)

線状ポリエステル樹脂

100部

(テレフタル酸・ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物・シクロヘキサンジメタノールから得られた線状ポリエステル樹脂：ガラス転移点65℃、数平均分子量4100、重量平均分子量6000、酸価13)

イエロー顔料(C. I. ピグメントイエロー12)

4部

上記混合物を二軸押出機で熔融混練し、ジェットミルで粉砕した後、風力分級機で分級して平均粒径9.2 $\mu$ mの負帯電性サイアン粒子を得た。このサイアン粒子に20nm疎水化处理SiO<sub>2</sub> 0.8wt%をヘンシェルミキサーで外部添加してトナーeを得た。

度6重量%でV型混合機で混合して二成分現像剤を得た。これらの現像剤を富士ゼロックス社製Acolorの黒色現像機に適用して単色画像形成試験を行い、結果を表1に示した。なお、帯電量は東芝社製のブローオフ帯電量測定機TB200で測定した。

【0046】

【実施例1~3、比較例1~3】トナーbをキャリア1~6と表1のように組み合わせ、トナー濃

【0047】

【表1】



	使用 キャ リア	帯電量推移 ( $\mu\text{C}/\text{g}$ )			10万枚複写テスト		
		初期	最大値	最小値	ソリッド 濃度変化	キャリア 付着	背景部 汚れ
実施例 1	1	24	24	23	なし	付着無し	無し
実施例 2	2	23	25	23	なし	付着無し	無し
実施例 3	3	21	23	22	なし	付着無し	無し
比較例 1	4	15	24	21	大	付着無し	無し
比較例 2	5	23	30	12	大	一部有り	一部有り
比較例 3	6	22	28	13	大	付着無し	一部有り

【0048】キャリア1～3を使用した本発明の実施例1～3は、帯電量の変動が少なく、10万枚までの複写テストでソリッド濃度変化もなく、キャリア付着、背景部汚れも認められなかったが、キャリア4～6を用いた比較例1～3は、帯電量の変動が大きく、ソリッド濃度

20

が変化し、特に、帯電量の変動が激しい比較例2、3ではキャリア付着や背景部汚れも一部認められた。

【0049】〔実施例4〕トナーa、c、d、eをキャリア1と組み合わせ、トナー濃度6重量%でV型混合機で混合し、ブラック、セイアン、マゼンタ、イエローの二成分現像剤を得た。これらの現像剤を富士ゼロックス社製Acolorに適用して連続多色画像形成試験を行ったところ、出力1枚目から500枚目の出力に到るまで発色に変化が認められなかった。

【0050】〔比較例4〕トナーa、c、d、eをキャ

リア4と組み合わせ、トナー濃度6重量%でV型混合機で混合し、ブラック、セイアン、マゼンタ、イエローの二成分現像剤を得た。これらの現像剤を富士ゼロックス社製Acolorに適用して連続多色画像形成試験を行ったところ、出力10枚目以降、重ね合わせ色の発色に著しい変化が出力毎に認められたため、100枚目で試験を中止した。

【0051】

【発明の効果】本発明は、上記の構成を採用することにより、負帯電トナーを高帯電に安定して維持することができ、ソリッド濃度変化がなく、キャリア付着や濃度ムラを防止でき、優れた画質を提供することができるようになった。また、多色画像においても、出力毎の発色安定性が優れた連続画像形成を可能にした。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

G03G 15/01

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

K

111 Z

114 A

G03G 9/10

351